

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 03-215558

(43)Date of publication of application : 20.09.1991

(51)Int.CI. C08L 77/00  
C08K 3/34(21)Application number : 02-008277 (71)Applicant : UBE IND LTD  
TOYOTA MOTOR CORP  
TOYOTA CENTRAL RES & DEV  
LAB INC(22)Date of filing : 19.01.1990 (72)Inventor : DEGUCHI RYUICHI  
NISHIO TAKESUMI  
OKADA AKANE

## (54) RESIN COMPOSITION

## (57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a resin composition excellent in moldability, heat resistance, rigidity, water resistance and surface properties by adding layered silicate to a mixture of a polyamide resin with a polycarbonate resin.

CONSTITUTION: A resin composition comprising a polyamide resin (A), a polycarbonate resin (B) and a layered silicate (C) homogeneously dispersed in components A and/or B. The mixing ratio is such that about 0.05–30 pts.wt. component C is mixed with 100 pts.wt. mixture of about 10–90wt.% component A with about 90–10wt.% component B. A desirable component A is a resin having an average mol.wt. of 9000–30000. Examples of component C include smectite clay minerals such as montmorillonite, saponite, beidellite, nontronite and hectorite, vermiculite and barroisite, and especially montmorillonite is desirable.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C) 1998,2003 Japan Patent Office

## ⑫ 公開特許公報 (A) 平3-215558

⑮ Int. Cl.<sup>5</sup>C 08 L 77/00  
C 08 K 3/34

識別記号

L Q U  
K K T

庁内整理番号

9053-4 J  
7167-4 J

⑯ 公開 平成3年(1991)9月20日

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全7頁)

## ⑭ 発明の名称 樹脂組成物

⑮ 特 願 平2-8277

⑮ 出 願 平2(1990)1月19日

⑯ 発明者 出口 隆一 山口県宇部市大字小串1978-10 宇部興産株式会社宇部ケミカル工場内

⑯ 発明者 西尾 武純 愛知県豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動車株式会社内

⑯ 発明者 岡田 茜 愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番地の1 株式会社豊田中央研究所内

⑯ 出願人 宇部興産株式会社 山口県宇部市西本町1丁目12番32号

⑯ 出願人 トヨタ自動車株式会社 愛知県豊田市トヨタ町1番地

⑯ 出願人 株式会社豊田中央研究所 愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番地の1

⑯ 代理人 弁理士 津国 肇 外1名

## 明細書

## 1. 発明の名称

樹脂組成物

## 2. 特許請求の範囲

(A) ポリアミド樹脂、  
(B) ポリカーボネート樹脂、ならびに  
(C) (A) および/または (B) 成分中に均一に分散された層状珪酸塩からなる樹脂組成物。

## 3. 発明の詳細な説明

## 【産業上の利用分野】

本発明は、成形性が優れており、その成形品は優れた耐熱性、剛性、耐水性、表面性および耐衝撃性(面衝撃性)を有している樹脂組成物に関する。

## 【従来の技術】

一般にポリアミド樹脂は、耐摩耗性、耐衝撃性、成形性、耐薬品性および機械的強度などが優れているが、吸水時に剛性が低下したり、寸法変化を起こすという問題がある。

吸水時に寸法変化を小さくし、吸水時の剛性の低下を改良するために、ガラス繊維または無機フィラーを混合した材料が従来より用いられてきたが、これらの組成物は、耐衝撃性(特に耐面衝撃性)や表面性に問題があるため、用途分野が限られていた。

そこで、最近2種ないしはそれ以上のポリマーを混合(ポリマーアロイ)し、このような問題点を解決しようとする試みがなされてきた。そして、ポリアミド樹脂の優れた性質を保持しつつ、吸水による寸法、剛性変化の欠点を改善した発明が提案されている。

しかし、2種ないしはそれ以上のポリマーを混合して異なる複数の優れた性能を樹脂に付与する場合、その2種ないしはそれ以上のポリマー同士は当然ながら融点、結晶性などの性質が異なり、お互いに混ざりにくいもの同士であることが多い。従って、ポリマーアロイのアロイ化技術は、いかに2種ないしはそれ以上のポリマーを相溶化させ、理想的な分散形状・分散粒径を取らせ

るかという点にポイントがある。

通常、非相溶型ポリマーアロイにおいては、海島構造を取るのが好ましいとされており、海部となるマトリクス樹脂と、島部となるドメイン樹脂とからなり、この島部の分散形状・分散粒径が物性に大きな影響を与える。この島部(ドメイン)の分散形状・分散粒径については、組み合わせる樹脂によって、その適切な分散形状・分散粒径は異なるが、多くの特許に述べられているように、平均粒径は1～2μ以下にすることが好ましい。

しかし、樹脂どうしの単なる混合で島部の平均粒径を1～2μ以下にすることは難しい。そこで、樹脂どうしの相溶性を向上させ、さらには混合方法を工夫することによって、平均粒径1～2μ以下にできる技術がいくつか発表されている。

また、島部の平均粒径の下限についても、理論的には最適範囲をはずれる限界があるが、実際現在の技術段階では、ほとんどの樹脂の組み合わせ

材料を得るための技術はまだ開発されていなかった。

#### [発明が解決しようとする課題]

上記のとおり、従来のポリアミドの改質(ポリマーアロイ等)によって、成形性、耐熱性、剛性、耐水性、表面性および耐衝撃性の全ての特性を満足するものは開発されておらず、かかる特性を同時に具備した材料の開発が強く望まれているのが現状である。

本発明者らは、成形性、耐熱性、剛性、耐水性表面性の優れた樹脂を開発することを目的とし、鋭意研究を行なった結果、ポリアミド樹脂とポリカーボネート樹脂を配合することにより、その目的が達成されることを見出し、本発明を完成した。

#### [課題を解決するための手段]

本発明の組成物は、2種ないしはそれ以上の樹脂の海島構造のモルホロジーをベースとし、その島部の核となる無機物との組み合わせからなる組成物に関するものである。核となる無機物は、所

において、いかに島部の平均粒径を小さくし、耐衝撃性などの物性や成形性、耐衝撃性を向上させるかがポイントになっていると言える。また形状についても、成形品としての変形等を防止するためにも、なるべく球形に近づけたほうがよく、また均一性についても、その平均粒径のバラツキが少なく、特に平均粒径に対して極端に大きな粒子が存在しないことが大切である。

ある特許では、アロイ化しようとするポリマーに親和性のある官能基を導入したり、2種ないしはそれ以上のポリマーそれぞれに親和性を持った第3成分を相溶化剤として用いて相溶性を向上させ、島部の分散を良くし、物性を向上させるかが述べられている。

しかし、今までの方法では、島部の分散は十分でなく、特に平均粒径としては、細かいものが作成できても、形状や均一性の点でまだまだ十分でなく、目的とする物性、特にポリアミドの吸水による欠点をカバーしつつ、熱変形温度と耐衝撃性のバランスのとれた優れた性能を有する材料又は

望の島部の粒径にあわせた大きさのものを選択し、島部とすべき樹脂に予め微細な状態で分散させておき、海部となるべき樹脂と溶融混練又はペレットブレンドし、組成物を作成する。または、海部・島部を溶融混練する際に無機物を分散よく同時に混合して、組成物を作成する。場合によっては海部となるべき樹脂に予め無機物を分散しておき、島部となるべき樹脂と溶融混練又はペレットブレンドし、組成物を作成する。本発明組成物は、このような方法によって得られたポリマーアロイにおける島部の分散を改善し、粒径を均一にまた形状を均一にし、さらに微細化した組成物である。

本発明において、(A)成分と(B)成分のどちらが、島部になってもよく、珪酸塩は(A)成分と(B)成分のどちらか片方もしくは両方に含まれてよく、島部に存在するものは、島部を微細にしかも均一にまた島部の剛性、耐熱性を向上させ、海部に存在するものは、樹脂全体の剛性・耐熱性を向上させるとともに、島部の分散にもよい

影響を与える。

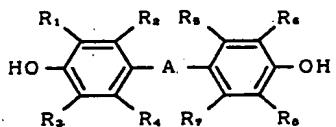
具体的にその内容について説明する。

本発明の組成物は (A) ポリアミド樹脂 10~90 重量% と、 (B) ポリカーボネート樹脂 90~10 重量%、ならびに (C) 前記 (A) および / または (B) 成分中に層状珪酸塩を前記 (A) および (B) 成分の合計量 100 重量部に対して 0.05~3.0 重量部を均一に分散させたものからなる樹脂組成物に関する。

本発明の組成物を構成する (A) 成分のポリアミド樹脂は、分子中に酸アミド結合 ( $-\text{CONH}-$ ) を有するものであり、具体的には、  $\epsilon$ -カプロラクタム、 6-アミノカプロン酸、  $\omega$ -エナントラクタム、 7-アミノヘプタン酸、 11-アミノウンデカン酸、 9-アミノノナン酸、 オーピロリドン、 オーピベリドンなどから得られる重合体または共重合体；ヘキサメチレンジアミン、 ノナメチレンジアミン、 ウンデカメチレンジアミン、 ドデカメチレンジアミン、 メタキシリレンジアミンなどのジアミンとテレフタル

酸、 イソフタル酸、 アジピン酸、 セバシン酸などのジカルボン酸とを重縮合して得られる重合体もしくは共重合体又はこれらの混合物を例示することができる。 (A) 成分のポリアミド樹脂は、 平均分子量が 9000~30000 のものが好ましい。

本発明に用いられるポリカーボネートは、 一般式



で表わされるビスフェノール類 (ただし  $\text{A}$  は、  $-0-$ 、  $-S-$ 、  $-SO_2-$ 、  $-CO-$ 、 アルキレン基あるいはアルキリデン基よりなる群から選ばれ、  $\text{R}_1$ 、  $\text{R}_2$ 、  $\text{R}_3$ 、  $\text{R}_4$ 、  $\text{R}_5$ 、  $\text{R}_6$ 、  $\text{R}_7$  および  $\text{R}_8$  は水素原子、 ハロゲン原子および炭化水素からなる群から選ばれる) と炭酸あるいはその反応性誘導体とから得られるものである。

ル) プタン、 ビス (4-ヒドロキシフェニル) フェニルメタン、 ビス (4-ヒドロキシフェニル) ジフェニルメタン、 ビス (4-ヒドロキシフェニル) -4'-メチルフェニルメタン、 1, 1-ビス (4-ヒドロキシフェニル)-2, 2-トリクロロエタン、 ビス (4-ヒドロキシフェニル) - (4'-クロロフェニル) メタン、 1, 1-ビス (4-ヒドロキシフェニル) シクロヘキサン、 ビス (4-ヒドロキシフェニル) シクロヘキシルメタン、 2, 2-ビス (4-ヒドロキシナフチル) プロパン等があげられるが、 最も一般に用いられる代表的なものは、 2, 2-ビス (4-ヒドロキシフェニル) プロパンすなわちビスフェノール A と呼ばれているものである。もし必要ならば前記ビスフェノール類の混合物あるいはビスフェノール類と少量の他の 2 価の化合物、 例えば 2, 2'-ジヒドロキシジフェニル、 2, 6-ジヒドロキシナフタレンの如きジヒドロキシナフタレン、 ヒドロキノン、 レゾルシノール、 2, 6-ジヒドロキシクロロベンゼン、 2,

6-ジヒドロキシトルエン、3、6-ジヒドロキシトルエン等の混合物を使用することができる。

(A) および (B) 成分の配分比は、(A) 成分が 10～90 重量部であり、(B) 成分が 90～10 重量部である。(A) 成分の配合比が 10 重量部未満だと成形性が低下し、90 重量部を越えると吸水時の剛性が低下する。

(C) 成分は層状珪酸塩である。この (C) 成分は樹脂組成物から得られる成形体において、(B) 成分を (A) 成分のポリアミド中に、又は (A) 成分を (B) 成分中に微細に分散させるとともに、成形性が優れた機械的性質、耐熱性および耐衝撃性を付与するのに資する物質である。

さらに均一に分散された層状珪酸塩は、剛性の付与ならびに分散粒子となる樹脂を微細に分散させるという特徴があり、従来相反する性質である剛性と耐衝撃性(面衝撃性)を同時に満足するという、公知技術による剛性及び耐衝撃性付与法と

ト、スティブンサイトなどのスメクタイト系粘土鉱物やバーミキュライト、バロイサイトなどを例示することができ、これらは天然のものであっても、合成されたものであってもよい、これらのかなでもモンモリロナイトが好ましい。

(C) 成分の配合割合は、(A) 成分と (B) 成分の合計量が 100 重量部に対して 0.05～30 重量部であり、好ましくは 0.1～10 重量部である。(C) 成分の配合割合が 0.05 重量部未満であると、成形品の耐熱性および耐衝撃性の向上効果が小さく、30 重量部を超えると、樹脂組成物の流動性が極端に低下し、成形性が低下する。

さらに、本発明には前述の (A)、(B)、(C) 成分の他に耐衝撃性改良材を必要に応じて加えることができる。耐衝撃性改良材としては、一般にポリアミドに用いられる耐衝撃改良材ならば、特に限定はなく次に挙げるようなものである。ポリアミドに 20 重量% 添加した時、その耐衝撃性が、2 倍以上になる程度のものであり、

は全く異なる多成分系重合体フレンド安定化法を提供するのに不可欠な成分である。

層状珪酸塩は (A) 成分中に分散した際、それが平均的に 20 Å 以上の層間距離を保ち、均一に分散していることを特徴とする。本発明において層状珪酸塩とは一辺が 0.002～1 μm、厚みが 6～20 Å の物質の一単位を示すものである。

また、層間距離とは層状珪酸塩の平板の重心間の距離を言い、均一に分散するとは層状珪酸塩の一枚一枚が、もしくは平均的に重なりが 5 層以下の多層物が平行に、またはランダムに、もしくは平行とランダムが混在した状態で 50 重量% 以上が、好ましくは 70 重量% 以上が局所的な塊を形成することなく分散する状態を言う。

このような層状珪酸塩の原料としては、珪酸マグネシウムまたは珪酸アルミニウムの層から構成される層状フィロ珪酸鉱物を例示することができる。具体的には、モンモリロナイト、サボナイト、バイデライト、ノントロナイト、ヘクトライ

その曲げ弾性率は、10,000 kg/cm<sup>2</sup> 以下である。

耐衝撃性改良材としては、室温下でエラストマー状であるスチレン-ブタジエン(またはイソブレン)共重合体(ランダム共重合体、ブロック共重合体、水素添加ブロック共重合体、グラフト共重合体)、各種オレフィンの共重合体を例示することができる。具体的にはスチレン-ブタジエンランダム共重合体、スチレン-ブタジエン-スチレンブロック共重合体、スチレン-イソブレン-スチレンブロック共重合体、水素添加スチレン-ブタジエン-スチレンブロック共重合体、水素添加スチレン-イソブレン-スチレンブロック共重合体；エチレン、プロピレン、ブテン-1、ヘキセン-1、デセン-1 および 4-メチルブテン-4-メチルベンテン-1 などから選ばれる 2 種以上のオレフィンの共重合体を例示することができる。

この耐衝撃性改良材は、不飽和カルボン酸などで変性したものを用いることができる。

耐衝撃性改良材の好ましい配合量は、(A)、(B)および(C)成分の合計量100重量部に対して30重量部以下である。30重量部を超えると成形性が低下し、成形品の耐熱性が低下するために好ましくない。

相溶化剤は、例えばポリ(エチレン/メタクリル酸グリシジル)共重合体(エチレン/メタクリル酸グリシジル=85/15)を70重量部と過酸化結合を側鎖に有するポリ(アクリル酸ブチル-*b*-ステレン)(アクリル酸ブチル/ステレン-10/90)30重量部とを溶融押出器を用い、溶融温度200±20°Cで溶融混練して得られたポリ(エチレン/メタクリル酸グリシジル)-*g*-ポリ(アクリル酸ブチル-*b*-ステレン)であるグラフト化ポリオレフィン変性物

(日本油脂㈱製グレード名モディバーA4100)などが使用され得る。

本発明の組成物には必要に応じて、染料、顔料、核剤、離型剤などの充填剤、ガラス繊維、金属繊維、炭素繊維などの補強剤、可塑剤、滑剤、

それかの一方の相に分散していくてもよい。

本発明は、(A)成分と(B)成分との混合物に、さらに層状珪酸塩を配合することにより、成形品の耐熱性および耐衝撃性の両方を同時に向上させることができるものである。通常、無機質充填剤をポリアミド樹脂と熱可塑性樹脂との混合物中に配合した場合は剛性および耐熱性は向上させることができるが、一方で耐衝撃性は低下する。しかし、本発明の組成物においては、層状珪酸塩は非常に微細な状態で分散存在しており、少量の配合で剛性、耐熱性を向上させ、しかもポリマー同士の分散もドメインを小さな粒子径で微細に分散させることができるために、剛性、耐熱性とともに耐衝撃性も向上するものと考えられる。

本発明の樹脂組成物は、自動車の各種部品、電子電気部品、機械部品、一般雑貨の製造材料として利用することができる。

#### (実施例)

以下、実施例により本発明をさらに詳しく説明

耐熱性付与剤、発泡剤、難燃剤などを配合することができる。

本発明の樹脂組成物の製造方法は特に制限されるものではない。例えば、(C)成分の層状珪酸塩を膨潤化剤と接触させてあらかじめ層間を拡げて層間にモノマーを取り込みやすくしたのち、(A)成分を形成するモノマーを混合し、重合(特開昭62-74957号公報参照)させ、さらに(B)成分の熱可塑性樹脂を混合し、230~250°C、好ましくは250~320°Cで溶融混練する方法;重合終了後の溶融状態にあるポリアミド中に、(B)成分の熱可塑性樹脂を溶融させたものと、あらかじめ層間距離を5.0Å以上に拡げた(C)成分の層状珪酸塩を混練・配合する方法等を適用することができる。

本発明の樹脂組成物においては、分散粒子となり得る粒子が数平均粒子径で2μm以下で分散相を形成することが好ましい。

(C)成分の層状珪酸塩は(A)成分および(B)成分の両方の相に分散していくても、またい

する。なお、部は重量部を表わす。また、以下において示した各特性の試験方法は下記のとおりである。

引張り強さ: ASTM D-638

曲げ強さ、曲げ弾性率: ASTM D-790

アイソット衝撃強さ: ASTM D-256

熱変形温度: ASTM D-648

高速衝撃強さ: まず、本発明の樹脂組成物のペレットを厚さ3.2mm、直径100mmの円盤に成形し、その円盤を試験片とした。次に、-30°Cで先端径1/2インチラウンドミサイルを前記試験片中央に2.5m/sの速度で落下させ、その場合の破壊の際の応力ひずみ曲線の面積から、その破壊エネルギーを算出する衝撃測定法(UBE法)によった。

分散粒子径: シクロトームを用いて各成形体の小片を調製し、その小片をローダミンBで染色し、水洗したのち、光学顕微鏡(×1000)で該小片中の分散粒子径を測定した。

実施例及び比較例

下記の表に示した各成分の組合せ及び配合比で樹脂組成物を製造し、成形体として各特性評価用の試験片を製造した。

(A) ポリアミド

層状珪酸塩の一単位の厚みが平均的に 9.5 Å で一辺の平均長さが約 0.1 μ のモンモリロナイト 200 g を 10 mL の水に分散し、これに 51.2 g の 12-アミノドデカン酸と 24 mL の濃塗酸を加え、5 分間攪拌したのち、沪過した。さらにこれを十分洗浄したのち、真空乾燥した。この操作により、12-アミノドデカン酸アンモニウムイオンとモンモリロナイトの複合体を調製した。複合体中の層状珪酸塩分は 80 重量% となった。また、この複合体の X 線回折による測定では珪酸塩層間距離が 18.0 Å であった。

次に攪拌機付きの反応容器に、1.0 kg の ε-カプロラクタム、1 kg の水および 200 g の乾燥した前記複合体を入れ、100 °C で反応系内が均一な状態になるように攪拌した。さらに温度を 260 °C に上昇させ、15 kg/cm<sup>2</sup> の加圧下で

エチレン-グリシジルメタクリレート-酢酸ビニル共重合体（住友化学㈱製グレード名ポンドファースト E）

成形体は、次の方法で製造した。まず、表に示す量の各成分を予備混合したのち、スクリュー径 3.0 mm の押出機を用いて 250 °C ~ 300 °C で溶融混練してペレット化した。その後、該ペレットを真空乾燥したのち、射出成形機によりシリンドラ温度 250 ~ 300 °C 金型温度 80 °C の条件で射出成形を行ない成形体を得た。

得られた成形体を各特性評価用の試験片として用い、評価試験を行なった結果を表に示す。

1 時間攪拌した。その後、放圧し、水分を反応容器から揮散させながら、常圧下で 3 時間反応させた。反応終了後、反応容器の下部ノズルから、ストランド状に取り出した反応物を水冷し、カッティングを行ない、ポリアミド樹脂（平均分子量 15,000）およびモンモリロナイトからなるペレットを得た。次にこのペレットを熱水中に浸漬し、未反応のモノマー（約 10%）を抽出、除去したのち、真空中で乾燥した。この乾燥ペレット中におけるポリアミドとモンモリロナイトの割合は、ポリアミド樹脂 100 重量部に対してモンモリロナイトが 1.6 重量部であった。

(B) ポリカーボネート（三菱ガス化学㈱製ポリカーボネート、グレード名 S 2000（以下 PC と略す）

耐衝撃性改良材

変性エチレンプロピレンランダム共重合体（エクソン化学㈱製グレード名 EXXELOR UA 1803、以下変性 EPR と略す）

相溶化剤

	実 施 例		比 較 例	
	1	2	1	2
ポリアミド樹脂	50	50	50	50
ポリカーボネート	50	50		50
モンモリロナイト	0.8	0.8	-	-
耐衝擊材(変性EPR)	-	5	-	5
相溶化剤 (ボンドファーストE)	-	5	-	5
引張り強さ (kg/cm <sup>2</sup> )	790	670	670	570
曲げ弾性率 (kg/cm <sup>2</sup> )	28000	23500	24000	20200
アイソット衝撃 強度ノッチ付き (kg·cm/cm <sup>2</sup> )	23℃ 6.5 -30℃ 5.0	39.0 20.0	5.0 4.0	35.0 17.0
高速衝撃強さ (-30℃) (kg·cm)	-	700	-	580
熱変形温度 (18.6kg/cm <sup>2</sup> ) (℃)	145	125	113	110
数平均粒子径 (μm)	<2	<1	3~5	1~2

## (発明の効果)

表に示したように、ポリアミド樹脂とポリカーボネート樹脂との混合物に、さらに層状珪酸塩を配合することにより、剛性のみならず同時に耐衝撃性も優れている。